

EP 03 / 0 8 3 3 9



REC'D 12 SEP 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 36 086.3

Anmeldetag: 07. August 2002

Anmelder/Inhaber: Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von konjugierter Linolsäure

IPC: C 07 C 51/09

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hiebinger

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

C 2704

Verfahren zur Herstellung von konjugierter Linolsäure

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Fettsäuren und betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von konjugierter Linolsäure durch Verseifung ihrer Ester und Neutralisation mit Phosphorsäure.

Stand der Technik

Mehrfach ungesättigte Linolsäuren mit konjugierten Doppelbindungen, die unter der Bezeichnung "CLA" (conjugated linoleic acid) im Handel sind, gehören zu den essentiellen Fettsäuren für Mensch und Tier und werden daher als Lebensmittelzusatzstoffe eingesetzt. Üblicherweise geht man zur Herstellung von konjugierter Linolsäure von Triglyceriden aus, die über einen hohen Anteil an - üblicherweise nicht-konjugierter - Linolsäure verfügen, wie beispielsweise Distel- oder Sonnenblumenöl. Die Triglyceride werden in Gegenwart von basischen Katalysatoren isomerisiert und gleichzeitig verseift. Von Nachteil dabei ist, dass die Verseifung zum einen eine Menge unerwünschter Abfallstoffe liefert und zudem hohe Mengen an Alkalien erforderlich sind, was rasch zu Korrosion in den Reaktoren führen kann. Um dies zu vermeiden, geht man in neuerer Zeit vorzugsweise von den Linolsäurealkylestern aus, die zunächst zu den CLA-Estern isomerisiert und dann verseift werden. Bei diesem Verfahren muß man jedoch häufig in Kauf nehmen, dass die Kesselauslastung sehr gering ist. Durch hohe Wassermengen, geringe Ausbeuten, sowie unerwünschte Nebenprodukte wird die Rentabilität dieses Verfahrens erheblich eingeschränkt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat folglich darin bestanden, ein Verfahren zur Herstellung von konjugierter Linolsäure zur Verfügung zu stellen, das sich durch eine hohe Rentabilität auszeichnet und zu einem Endprodukt in hoher Ausbeute und guter Reinheit führt.

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von konjugierter Linolsäure, bei dem man

- (a) Linolsäureniedrigalkylester in Gegenwart von Alkalialkoholaten isomerisiert
- (b) die dann konjugierten Linolsäureniedrigalkylester in Gegenwart von Alkalilauge mit Wasser verseift und
- (c) das Verseifungsprodukt mit Phosphorsäure neutralisiert

Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine Neutralisation eines Verseifungsproduktes konjugierter Linolsäureniedrigalkylester mit Phosphorsäure zu einer sehr guten Kesselauslastung bei der Herstellung konjugierter Fettsäuren führt. Eine Rückveresterung nach der Verseifung wird minimiert, so dass während der Herstellung wenig unerwünschte Nebenprodukte entstehen. Man erhält nach der Neutralisation mit Phosphorsäure und anschließender Phasentrennung ein Endprodukt in hoher Ausbeute und hoher Reinheit auf Grund des geringen Estergehaltes.

Linolsäureniedrigalkylester

Als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren dienen Linolsäureniedrigalkylester, die vorzugsweise der Formel (I) folgen,



in der R^1CO für den Acylrest einer Linolsäure und R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht. Insbesondere werden konjugierte Linolsäuremethyl- und/oder -ethylester eingesetzt.

Isomerisierung

Die Isomerisierung der Linolsäureniedrigalkylester wird mit Alkalialkoholaten unter Begasung mit Inertgas bei Temperaturen im Bereich von 90 bis 150°C, vorzugsweise 100 bis 130 °C und besonders bevorzugt 105 bis 125 °C durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Alkalialkoholate mit 1 bis 10 C-Atomen als Basen während der Isomerisierung verwendet, besonders bevorzugt werden Kaliummethanolat, Kaliumethanolat oder Kalium-t-butylat eingesetzt.

Verseifung

Die Verseifung der isomerisierten Linolsäureniedrigalkylester mit wässrigen Alkalilaugen erfolgt bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 90 °C, vorzugsweise 60 bis 80 °C und besonders bevorzugt 65 bis 75 °C. Sie wird bis zu einem Spaltgrad von 80 bis 100 Gew. %, vorzugsweise größer 98% durchgeführt.

Neutralisation

10

Der für die ökonomische Durchführung (hohe Kesselauslastung) wesentlichste Schritt im Verfahren ist die Neutralisation mit Phosphorsäure und die Aufarbeitung durch Phasentrennung, wobei die entstandenen Salze in der wässrigen Phase gelöst bleiben. Die Neutralisation mit Phosphorsäure wird vorzugsweise in einer Konzentration von 75- 85 Gew.% eingesetzt. Dabei wird auch hier bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 90 °C, vorzugsweise 60 bis 80 °C und besonders bevorzugt 65 bis 75 °C gearbeitet. Vor der Neutralisation kann der Ansatz durch Zufügen von Wasser auf die gewünschte Viskosität eingestellt werden.

Aufarbeitung

20

Im Anschluss an die Neutralisation wird bei 50 bis 100°C, vorzugsweise 70 bis 90 °C eine Phasentrennung durchgeführt. Die Phasentrennung wird optimiert durch erhöhte Temperaturen. Danach wird eine Trocknung im Vakuum bei über 100°C, vorzugsweise über 110 °C angeschlossen.

Beispiel

Herstellung von konjugierter Linolsäure aus Linolsäureethylester

5

In einen beheizbaren Kolben wurden 1190 g Linolsäureethylester vorgelegt und unter Rühren, Stickstoffbegasung und kontinuierlichem Abdestillieren von Ethanol, wurden bei einer Temperatur von 110°C 60 g Kaliumethanolat (32 Gew.%) zugefügt. Nach Zugabe von 190 g Wasser wurden bei einer Temperatur von 70°C 1070 g einer 25 Gew.%igen Kaliumhydroxid-

10 Lösung zur Verseifung in den Kolben gepumpt. Unter Rühren wurden danach wiederum 770 g Wasser zugefügt und bei einer Temperatur von 70 °C 510 g Phosphorsäure (85 Gew.%) zur Neutralisation zugefügt. Danach erfolgte der Austrag von Waschwasser und die nachfolgende Phasentrennung bei einer Temperatur von 70 bis 90 °C.

15 Die auf diese Weise gewonnene konjugierte Linolsäure wies die folgenden Kenndaten auf:

Säurezahl: 199

Verseifungszahl: 200

OH-Zahl: 4,9

Jodzahl: 162

20 Unverseifbare Anteile: 0,1 %

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von konjugierter Linolsäure, bei dem man

- 5
- (a) Linolsäureniedrigalkylester in Gegenwart von Alkalialkoholaten isomerisiert
 - (b) die dann konjugierten Linolsäureniedrigalkylester in Gegenwart von Alkalilauge mit Wasser verseift und
 - (c) das Verseifungsprodukt mit Phosphorsäure neutralisiert.
- 10

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Linolsäureniedrigalkylester der Formel (I) einsetzt,



(I)

in der R^1CO für den Acylrest einer Linolsäure und R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht.

20 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Isomerisierung bei Temperaturen im Bereich von 90 bis 150 °C durchführt.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Verseifung bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 90 °C durchführt...

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Verseifung bis zu einem Spaltgrad von 80 bis 100 Gew.-% durchführt.

30 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Neutralisation mit Phosphorsäure bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 90°C durchführt.

35 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die der Neutralisation folgende Phasentrennung bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 100°C durchführt.

Zusammenfassung

Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von konjugierter Linolsäure, bei dem man

5

- (a) Linolsäureniedrigalkylester in Gegenwart von Alkalialkoholaten isomerisiert
- (b) die dann konjugierten Linolsäureniedrigalkylester in Gegenwart von Alkalilauge mit Wasser verseift und
- (c) das Verseifungsprodukt mit Phosphorsäure neutralisiert.

10

Dieses Verfahren führt zu einer hohen Kesselauslastung und ermöglicht die Herstellung konjugierter Linolsäure mit hohen Ausbeuten und in hoher Reinheit ohne unerwünschte Nebenprodukte.